

MAGNETIC TONER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP6282100
Publication date: 1994-10-07
Inventor(s): TAKAGI SEIICHI; others: 02
Applicant(s):: FUJI XEROX CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6282100
Application Number: JP19930090566 19930326
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/087 ; G03G9/083 ; G03G9/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce a magnetic toner capable of accurately conducting magnetic reading and symbol recognition by MICR with its appropriate magnetic force, with the toner image hardly released even in repeated rubbing with a magnetic head in magnetic reading, without the picture being deteriorated or the picture and magnetic head significantly contaminated, with a toner carrier hardly contaminated, excellent in maintainability, having an appropriate picture density and without the background being contaminated or blurred.

CONSTITUTION: This magnetic toner consists of at least a binder resin, a magnetic material and a polyolefin fine particle, and the content of the magnetic material is controlled to 20-80wt.%, the mean dispersion particle diameter to 0.01-0.5 μ m, the content of the polyolefin fine particle to 2-20wt.% and the residual magnetization or to $4 \leq \sigma \leq 7$ emu/g. Titanium oxide and/or a globular silica fine powder are preferably used as an external additive.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-282100

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087
9/083
9/08

G 0 3 G 9/ 08 3 2 1
1 0 1

8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-90566

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 高木 誠一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 井上 豊文

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 長束 育太郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 磁性トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 磁気力が適切でMICRによる磁気読取り記号認識を正確にでき、磁気読取りの際の磁気ヘッドとの繰り返し摺擦においても、トナー像が剥離し難く画質の低下および画像の汚れおよび磁気ヘッドの汚染の少ない、さらにトナー担持体汚染が少なく維持性の優れ、画像濃度が適性で、バックランドの汚れ、ブラー等がない磁性トナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 磁性トナーは、少なくとも結着樹脂、磁性体およびポリオレフィン微粒子からなり、磁性体の含有量が20～80重量%であり、ポリオレフィン微粒子の平均分散粒子径が、0.01～0.5μmであり、ポリオレフィン微粒子の含有量が2～20重量%であり、かつ残留磁化 σ_r が $4 \leq \sigma_r \leq 7 \text{ emu/g}$ である。外添剤として、酸化チタンおよび/または球状シリカ微粉末を外添するのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、磁性体およびポリオレフィン微粒子からなる磁性トナーにおいて、磁性体の含有量が20～80重量%であり、ポリオレフィン微粒子の平均分散粒子径が、0.01～0.5 μ mであり、ポリオレフィン微粒子の含有量が2～20重量%であり、かつトナー粒子の残留磁化 σ_r が $4 \leq \sigma_r \leq 7 \text{ emu/g}$ であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 ポリオレフィン微粒子がエチレン微粒子よりなることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項3】 ポリオレフィン微粒子のトナー中の分散粒子径分布における変化係数が、20～40%であることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項4】 磁性体の残留磁化 σ_{rm} が7～20 emu/g であることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項5】 磁性体が、熱処理されたものであることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項6】 トナー粒子の平均粒子径D50が、4～9 μ mであることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項7】 トナー粒子表面に平均粒径0.05～1.5 μ mの無機酸化物微粒子が付着していることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項8】 無機酸化物微粒子が酸化チタンであることを特徴とする請求項7記載の磁性トナー。

【請求項9】 無機酸化物微粒子が球形シリカであることを特徴とする請求項7記載の磁性トナー。

【請求項10】 少なくともポリオレフィンを微粒子状に分散してなる結着樹脂と磁性体の粉末を混合して、溶融・混練する工程、得られた混練物を粉碎・分級する工程を有することを特徴とする請求項1記載の磁性トナーの製造方法。

【請求項11】 少なくともポリオレフィンを構成する成分とするグラフトまたはブロック共重合体を用いて、ポリオレフィンを微粒子状に分散してなる結着樹脂を用いることを特徴とする請求項10に記載の磁性トナーの製造方法。

【請求項12】 少なくともポリオレフィンを構成成分とするグラフトまたはブロック共重合体が、結着樹脂を構成するモノマーの少なくとも1種とポリオレフィンより形成されたものであることを特徴とする請求項11記載の磁性トナーの製造方法。

【請求項13】 少なくともポリオレフィンを構成成分とするグラフトまたはブロック共重合体のポリオレフィン部分および分散されるポリオレフィン微粒子が、共にポリエチレンより形成されるものであることを特徴とする請求項11記載の磁性トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷像現像用磁性トナーに関し、特にMICR用磁性トナーに関するものである。さらに詳しくは、印刷後定着された磁性トナーが磁気ヘッド等により読み出し可能であり、かつ繰り返し読取りに関しても問題のない磁性トナーおよびその製造方法に関するものである。

【従来の技術】

【0002】現在、実用化されている種々の静電複写方式における乾式現像法としては、トナーおよび鉄粉等のキャリアを用いる二成分現像方式と、キャリアを用いない一成分現像方式が知られている。一成分トナーによる現像方式は、二成分現像方式の現像機に必要な自動濃度調節機などが不必要なため、現像機がコンパクトになり、またキャリアの汚染がないため、キャリア交換のようなメンテナンスが不要になる。そのため、低速の小型複写機やプリンターだけでなく、中速以上の複写機やプリンターにも用いられるようになってきており、性能の一層の向上が期待されている。

【0003】ところで、トナー中に磁性体を含有させた磁性トナーを用いる一成分磁性トナー現像方式を利用し、磁気画像文字認識に適した書類、特に個人用小切手を非常に簡単に作成し、印刷するという試みが行われてきている。一般的にこのような方式はMICRと言われている。MICRは、画像を磁化し磁気ヘッドにより読み出す方式であり、この方式は、通常、液体の磁性インクを用いて印刷した画像を読み取るので、画像の形成は簡便ではない。また近年、前記の2成分現像方式を用いて印刷するシステムも実用化されてきているが、機械も大型であるため、この方式も未だ簡便なものとはいえない。その点、磁性トナーを用いる一成分現像方式を用いた場合、機械がコンパクトに、しかもメンテナンスも簡単になるため、画像形成がより一層効率化されることが期待される。

【0004】しかしながら、従来の一成分現像方式では、画像を形成する磁性トナー像の磁化が弱すぎて、MICRの読み取り機で正しく認識することができないという問題がある。さらにまた、MICR用の読み取り機は、液体印刷された画像を読み取ることを前提に作られているため、定着画像担持体表面に熱融着して定着される磁性トナー像は、紙等の定着画像担持体にしみ込まないため、画像担持体である紙から容易に剥離したり、さらに剥離したトナーが磁気ヘッドを汚染したりする等、読取りに問題が生じる。

【0005】ところで、MICR用にも適用できる磁性トナーは、MICR適性とプリンター適性の両方の性能、すなわち、磁気ヘッドで読取り可能な適度の磁化が得られ、かつ磁気ヘッドとの繰り返し摺擦により問題が生じないというMICR適性と、従来の電子写真方式の一成分磁性トナーシステムに対する適応性、および画質的にも従来の電子写真方式のプリンターと同等以上であ

るというプリンター適性を共に兼ね備えていなければならないという厳しい条件が求められている。そこで、磁気ヘッドで読取り可能な適度の磁化を得る方法として、従来トナーに対して画像あたりのトナーののり量を多くして、トナー像の磁化を高め、読み取れるようにする方法が考えられるが、この場合、磁化の強さは十分であっても、トナー量が多すぎて画像が潰れてきたり、画像のまわりにトナーが飛び散るブラー現象が出てくるため、記号を正しく認識することができなくなる。また、パールハイトが高くなるとMICRの読取り機の磁気ヘッドでトナーが擦り取られ易くなり問題となる。

【0006】また、トナー粒子の磁性体含有量そのものを増やしてトナー画像の磁気力を高くする方法も考えられるが、この方法は、トナーのトライボを低下させることになり、したがって、画像のシャープネス、特に高温高湿下での画像性、転写性、耐久安定性の低下を招き、さらには定着性、トナーそのものの強度も低下するため、MICRの読取り機で画像が擦り取られ易くなり、記号の認識ができなくなる。以上のように画像あたりのトナーののり量を多くしたり、あるいはトナー粒子の磁性体含有量を多くするという単純にトナーの磁化を増す方法は、多くの問題を抱え有効な方法とはいえない。

【0007】これに対して、特開平4-166850号公報においては、MICR用トナーとして、磁性体含有量50%以下、保磁力145~200エルステッド、残留磁化3.0~5.5emu/gのトナーが提案されている。この磁性トナーは、MICR用の磁気力の点では有効であるが、実際にMICR用として用いた場合、磁気ヘッドとの繰り返し摺擦による画像汚れ（スミア）、磁気ヘッド汚れ（オイルコンタミネーション）、読取りエラー率（リジェクトレイト）の増大を生じ、また、MICRの重要な性能である画像耐久性（イメージウェア）が実用上問題となる。特に、磁気力を高めるために、単純に磁性体に磁気力の高い針状磁性体等を用いると、カサ密度が非常に低下するため、分散性が悪くなり、問題となる。

【0008】また、MICRの読取り機におけるトナーの剥離やトナーによる磁気ヘッドの汚染に対応する方法がいくつか提案されている。例えば、近年省資源化のために中速クラス以上の複写機等に両面コピー装置が搭載しているが、両面コピー装置で両面コピーする場合、トナー像表面の滑り性を高め、スマッジ性、すなわち、定着画像が強く擦り取られトナー像が剥離汚染する現象を改善するために、トナー中にポリオレフィンを含む方法が提案されている。確かに、ポリオレフィンの添加は、スマッジ性の改善には効果的であるが、MICRシステムのように同じ定着画像が繰り返し摺擦される場合には、耐摺擦性において実用上未だ不十分である。また、このポリオレフィンを従来使われている量以上にさらに添加すれば、耐摺擦性の向上が期待できるが、ポリ

オレフィンとはトナーと殆ど相溶しないため、単純に増量しただけでは分散性が悪く、実際上MICRシステムで十分な耐摺擦性を得ることができない。さらにまた、印字性能でもトナー担持体を汚染し画像濃度の低下をきたし、またバックグラウンドの汚れ、維持性の悪化等を生じる。

【0009】ポリオレフィンの分散性を改善して、トナーの流動性、画像性を良化するものとして、特開平2-251968号公報には、非相溶性物質、例えばポリオレフィン等を最大分散粒子径5μm以下にして分散する方法が提案されている。この方法は、初期的には画像性等が良化するが、通常トナー粒径が10μm前後であることを考慮すると、分散粒子径が5μmであるということは、トナー粒径の半分に相当するものであるから、この程度の分散粒子径では、希望する分散性が得られない。特に、一成分現像方式に用いた場合、長期の現像性テストではトナー担持体の汚染による画像維持性の低下等が問題となる。さらに、高画質化のためにトナーを7μm、5μmと小粒径化していく今後の技術の流れを考えた場合、最大分散粒子径が5μmの場合は、ほぼトナーの粒子径に相当するので、特に画像濃度、バックグラウンドの汚れ、維持性等が問題となる。さらにまた、この方法の場合、定着画像に対して非常に厳しい繰り返し摺擦を行うMICRシステムでは、トナーに磁性体が含有されているため摺擦性が低下して、耐摺擦性が実用的に十分なものではなくなる。

【0010】以上のようにポリオレフィンを微細にしてある程度多く含有させたトナーは、特に低温低湿下でチャージアップしやすい傾向があり、例えば、ソリッド部にソリッドの手前の画像が濃く現れる現象（ゴースト現象）が発生し、問題となる場合がある。このゴースト現象は、従来、プリンターでは実用上問題ない場合でも、MICRシステムでは、読み取るべきMICR文字の磁気強度が強すぎたり弱すぎたりし、問題になる場合がある。以上のように、MICR用トナーとしても優れた磁性トナーは未だ得られていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記の問題点を解決することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、磁気力が適切でMICRによる磁気読取り記号認識を正確に行うことができる磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、磁気読取りの際の磁気ヘッドとの繰り返し摺擦においても、トナー像が剥離し難く画質の低下および画像の汚れおよび磁気ヘッドの汚染の少ない磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、MICR読取り機によるリジェクトレイト（読取りエラー率）が実用上十分に低い磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、トナー担持体汚染が少なく維持性の優れた磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的

は、画像濃度が高く、バックランドの汚れ、ブラーの発生等の少ない磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、定着性の良い磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、高精細度のデジタル潜像を、高画質に現像する磁性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、環境安定性が優れ、低温低湿環境下でもゴースト現象が発生しがたい磁性トナーを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、ポリオレフィンを微細に分散した磁性トナーを製造する方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、磁性トナーの残留磁化 σ_r と磁性トナー中の磁性体およびポリオレフィンの含有量を特定し、さらにポリオレフィンの平均分散粒子径を微小に特定することにより、上記目的が達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明の磁性トナーは、少なくとも結着樹脂、磁性体およびポリオレフィン微粒子からなる磁性トナーであって、磁性体の含有量が20～80重量%であり、ポリオレフィン微粒子の平均分散粒子径が、0.01～0.5 μm であり、ポリオレフィン微粒子の含有量が2～20重量%であり、かつトナー粒子の残留磁化 σ_r が $4 \leq \sigma_r \leq 7 \text{ emu/g}$ であることを特徴とする。本発明の磁性トナーは、トナー表面に平均粒径0.05～1.5 μm の無機酸化物微粒子が付着していることが好ましい。

【0014】また、本発明の磁性トナーの製造方法は、上記磁性トナーを製造することを目的とするものであって、少なくともポリオレフィンを微粒子状に分散してなる結着樹脂と磁性体の粉末を混合して、熔融・混練する工程、得られた混練物を粉碎・分級する工程を有することを特徴とする。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いることのできるポリオレフィン微粒子を構成するポリオレフィンとしては、従来から公知の一般的なものをあげることができる。しかしながら、本発明において、ポリオレフィンとしてポリエチレンを用いた場合には、よりスマッジ性が向上し、特に、MICRシステムにおける耐摺擦性の面で優れた性能を発揮する。

【0016】ポリオレフィン微粒子の平均分散粒子径は、0.01～0.5 μm の範囲にあることが必要であるが、好ましくは0.01～0.3 μm 、更に好ましくは0.02～0.2 μm 、より一層好ましくは0.03～0.1 μm の範囲である。平均分散粒子径が、0.01 μm 未満であるとMICRシステムの読取り機において、耐摺擦性が不十分となり、他方、0.5 μm を越えると長期に使用した場合、トナー担持体汚染による現像性が低下が生じる。ポリオレフィン微粒子の平均分散粒子径が0.5 μm の範囲内の場合であっても、2 μm を

越える粗大分散粒子もしくはフリーのポリオレフィン微粒子は個数で5%以下が好ましく、さらに好ましくは3%以下であればさらに好ましく、1%以下であれば一層好ましい。

【0017】本発明において、トナー中におけるポリオレフィン微粒子の含有量は、トナー中、2～20重量%の範囲内であることが必要であり、好ましくは2～15重量%、さらに好ましくは2～10重量%、より一層好ましくは2.5～7重量%である。2重量%より小さいと、画像耐久性（イメージウエア）が不十分となり、20重量%より大きいと、現像性が悪化する。

【0018】また、本発明においては、ポリオレフィン微粒子の分散粒度分布における変化係数が、20～40%であることが好ましい。さらに好ましくは25～40%の範囲であり、一層好ましくは25～35%の範囲である。変化係数が、20%より小さいとスマッジ性が問題となり易く、また40%より大きいと現像維持性が悪化する場合がある。しかし、変化係数が、20～40%の範囲内にある場合には、現像の維持性がより向上し、カブリラチチュードがより拡大する。上記変化係数を求めるためには、トナー粒子をマイクロームのごときカッターで0.3 μm の厚さに切り、透過型電子顕微鏡（TEM）で9,000倍の写真を撮り、約100個のポリオレフィン微粒子をランダムに選び、画像解析装置により解析して数値化する方法が採用される。変化係数（%）は、（標準偏差／平均分散粒子径） $\times 100$ によって求められる。また、本発明において、トナーにおける粒子径は、コールターカウンター社製粒度測定器TA-IIにより、アパーチャー径100 μm の下で測定する方法が採用される。

【0019】本発明において磁性体は、従来から一般に使われている公知の磁性体であれば如何なるものも使用できるが、好ましくは、針状磁性体、ドープ磁性体である。さらに、熱処理を加えた磁性体、例えばキュービック型磁性体を700℃の酸素雰囲気中で100分間加熱酸化した後冷却し、これを300℃の水素雰囲気中で200分間加熱還元して、冷却後解砕することにより得られたものは、これを用いることにより、分散性が良好で環境安定性など、現像安定性の優れた磁性トナーを得ることができるので好ましい。磁性体の残留磁化 σ_{rm} は、7～24 emu/g の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは7～16 emu/g 、特に好ましくは、8～14 emu/g の範囲である。磁性体の残留磁化 σ_{rm} が、7 emu/g 未満であると、磁化が弱く正確に記号を認識することができない。また、24 emu/g を越えると、磁化が強すぎて、やはり正確に記号を認識することができなくなる。

【0020】また、磁性体の含有量は、20～80重量%の範囲であることが必要であり、好ましい範囲は、30～70重量%であり、さらに好ましい範囲は、40～

60重量%である。磁性体の含有量が、20重量%未満であると帯電量のコントロールが難しく、特に、低温低湿環境下では、画像濃度の低下あるいは不均一現象が生じ、MICR用の読取り機で正しく記号を認識することができなくなる。磁性体の含有量が80重量%を越えると、トナーの定着性が悪化し、MICR用の読取り機では、画像が擦り取られるか、あるいは磁性体の剥離が生じ、正確に記号を認識できなくなる。

【0021】本発明の磁性トナーにおける結着樹脂としては、ビニル系重合体が使用できる。具体的には、1又は2以上のビニルモノマーのホモポリマー又はコポリマーであって、代表的なビニルモノマーとしては、スチレン、p-クロルスチレン、ビニルナフタレン、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、ギ酸ビニル、ステアリン酸ビニル、カブロン酸ビニル等のビニルエステル類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、メチルー α -クロルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のエチレン性モノカルボン酸およびそのエステル類、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のメチレン性モノカルボン酸置換体、例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のエチレン性ジカルボン酸およびそのエステル類、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等の如きビニルエーテル類、例えばビニリデンクロリド、ビニリデンクロルフロリド等のビニリデンハロゲン化物、例えばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等があげられる。さらに、ポリエステルなどの樹脂を用いたり併用してもよい。

【0022】また、本発明の磁性トナーにおいては、荷電制御、電気抵抗制御等の目的で種々の物質を添加することができる。例えばフッ素系界面活性剤、アゾ系あるいはサリチル酸金属錯体のような染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体のごとき高分子酸、4級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を添加することができる。さらに、トナーの耐久性、流動性あるいはクリーニング性を向上することを目的として、シリカ等の無機微粉末、脂肪酸あるいはその誘導体および金属塩等の有機微粉末、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂もしくはスチレン系樹脂等の樹脂微粉末等を添加することもできる。

【0023】上記の構成成分より形成される本発明の磁性トナーは、平均粒子径D50が4~9 μm であることが好ましく、またトナー粒子の残留磁化 σ_r は、4~7 emu/g の範囲にあることが必要であり、好ましくは4.2~7 emu/g 、さらに好ましくは、4.5~6.5 emu/g の範囲にある。トナーの残留磁化 σ_r が、4 emu/g 未満であると磁化が弱く正確に記号を認識することができない。また、7 emu/g を越えると、磁化が強すぎて、やはり正確に記号を認識することができない。なお、本発明において、磁化の強さは、東英工業社製VSM P-7型により、測定磁場5KOeで測定した値である。

【0024】本発明において、トナー粒子の表面には、無機酸化物微粒子を付着させるのが好ましい。無機酸化物微粒子としては、酸化チタン微粒子、シリカ微粒子が好ましく使用できる。酸化チタン微粒子としては、比抵抗 $1 \times 10^7 \sim 2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のものが好ましく、また、 Al_2O_3 含量1.0~2.0重量%、 SiO_2 含量0.05~0.4重量%の組成のものが好ましい。また、シリカ微粒子としては、球形シリカ、特に爆燃法により製造された球形シリカが好ましい。爆燃法により製造された球形シリカは、ケイ素と酸素を反応速度が毎秒数百m程度以下の急速な燃焼反応により生成されるものであって、一般に密度1.8 mg/mm^3 以上の表面が平滑な真球状を呈するものである。

【0025】無機酸化物微粒子の平均粒径は、0.05~1.5 μm の範囲が好ましいが、酸化チタン微粒子の場合、より好ましい範囲は0.1~1.0 μm であり、さらに好ましくは0.2~0.5 μm である。また、シリカ微粒子の場合、より好ましい範囲は0.1~1.0 μm であり、さらに好ましくは0.3~1.0 μm である。平均粒径が0.05 μm 未満の場合には、画像濃度が十分でなくなったり、或いはコメット、フィルミングに対する改善効果が小さくなり、また1.5 μm を越えると、ゴースト改善効果が小さくなったり、或いは潜像担持体に傷を生じ、画像上に尾引き等が発生するという問題が生じる。

【0026】無機酸化物微粒子の含有量は、適宜設定されるが、酸化チタン微粒子の場合、0.1~1.5重量%が好ましく、より好ましい範囲は0.3~1.2重量%、特に0.5~1.0重量%である。また、球形シリカ微粒子の場合には、0.05~1.0重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~1.0重量%、特に0.1~0.5重量%である。添加量が少なくなると、ゴースト改善効果、コメット、フィルミングに対する改善効果が小さく、上記の範囲よりも多くなると粉体の流動性が悪化して現象が不均一になる。

【0027】次に、これら無機酸化物微粒子を添加する場合の作用機構について説明する。ポリオレフィンを微細にある程度多く含有するトナーは、特に低温低湿環境

下では、チャージアップしやすい傾向がある。この作用機構は明確ではないが、結晶性の高いポリオレフィンに微細に、かつ均一にトナー中に分散すると、粉碎や分級工程等で、ポリオレフィンが融解し、トナー粒子表面に皮膜を作るようになる。その為トナー表面の電荷制御剤や磁性体がトナー担持体と十分に接触できず、トナーにチャージが過剰にたまるチャージアップ現象を起こすと思われる。その結果、ゴースト現象が発生し、特にMICRの文字認識では、ゴーストがリジェクトレイトの悪化を招く。また、このトナーにおいてはポリオレフィンを微細に多く含有しているため、トナーを長期間、特に低温低湿下で使用すると、トナーまたはトナー成分の一部が潜像担持体上に固着あるいは融着し、コメット、フィルミングを発生する場合がある。これは、画像上の黒字部に白点となって現われ、プリンターでは問題にならない場合でもMICRの文字認識ではリジェクトレイトの悪化を招く。本発明において、無機酸化物微粒子をトナー粒子表面に含有させると、潜像担持体上に融着、固着したトナーなどを適度に研磨する作用によって上記の問題が改善され、ゴースト改善効果と共にコメット、フィルミング改善効果が生じるものと推測される。

【0028】次に、本発明の磁性トナーの製造方法について説明する。本発明の磁性トナーは、トナー中に、ポリオレフィンを微粒子状に分散させることができるならば、如何なる方法でも適用することができる。例えば、予めポリオレフィンを粉碎して粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉体とし、結着樹脂その他のトナー形成成分と共にエクストルーダー等の公知の混練装置によって溶融混練する方法、混練時に水を添加し、混練物の温度上昇を抑えてシェアが十分かかるようにする方法、さらに酸化ワックス等の分散剤を併用する方法等が使用できる。

【0029】しかしながら、予め、ポリオレフィンが微粒子状に分散された結着樹脂を作製しておき、それを磁性体の粉末と混合して作製する場合には、ポリオレフィンをより効率的に微細に分散させることができるので好

キシレン

スチレンモノマー

n-ブチルアクリレートモノマー

ジ-tert-ブチルパーオキサイド

ポリエチレン ($M_n=3,000$)

【0033】上記の材料を3リットルの反応槽に入れ、 155°C に加熱して溶液重合を行った。このようにして、ポリエチレンとスチレン-アクリル共重合体がグラフト重合したポリマーを若干含む低分子量のスチレン-アクリル共重合体のキシレン溶液を得た。この共重合体の分子量 (M_w) は5,700であった。得られたキシレン溶液に、別に懸濁重合で合成した $M_w=820,000$ のスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体 (組成比75/25) 350gと、上記と同じポリエチレン60gを加え溶解した。その後、約 210°C でキシレン

ましい。その場合、分散剤として、ポリオレフィンを構成成分とするグラフトまたはブロック共重合体 (以下、単に、ポリオレフィングラフトまたはブロック共重合体という) を用いると、ポリオレフィンを効率的に微細に分散することができるので好ましい。また、このポリオレフィングラフトまたはブロック共重合体は、結着樹脂を構成するモノマーの少なくとも一種を用いて形成されたものであるのが好ましい。この場合には、ポリオレフィン微粒子の分散粒子径の分布がさらに狭くなる。

【0030】ポリオレフィンが微粒子状に分散された結着樹脂を作製する場合についてより具体的に説明すると、結着樹脂製造時、例えば、モノマーの重合時、或いは結着樹脂の溶解時に、ポリオレフィンを添加し、分散剤として、ポリオレフィングラフトまたはブロック共重合体を用いて粒径約 $3\mu\text{m}$ 以下になるように分散させる。この場合、モノマーの重合時に、ポリオレフィンの一部を添加して、ポリオレフィングラフトまたはブロック共重合体を形成させ、それをそのまま分散剤として利用すれば、粒子径分布の狭いポリオレフィン微粒子を含有する結着樹脂を得ることができる。

【0031】上記のようにして作製された、ポリオレフィンが微粒子状に分散された結着樹脂は、次いで、磁性体の粉末と混合し、溶融・混練する。溶融・混練は、ロールミル、エクストルーダー等、一般にトナーの作製に使用されているものが使用でき、それによりポリオレフィン微粒子の粒径は最終的に $0.5\mu\text{m}$ 以下になる。得られた混練物は、粉碎し分級することによって所望の粒径の磁性トナーが得られる。なお、粉碎は機械的方式によるものが好ましく、また、分級はコアンダー効果を利用したものが好ましい。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明するが、これらにより本発明が限定されるものではない。なお、実施例において、「部」は、「重量部」を意味する。
樹脂製造例1

1. 000 g

617. 5 g

32. 5 g

45. 5 g

10 g

を除去した。これにより、平均分散粒子径 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ のポリエチレン微粒子約7重量%を含むトナー用樹脂組成物を得た。

【0034】樹脂製造例2

共重合体の作製に際してポリエチレンを加えなかった以外は、樹脂製造例1におけると同様にして低分子量のスチレン-アクリル共重合体を合成した。得られた低分子量共重合体の分子量 (M_w) は5,900であった。得られた低分子量共重合体のキシレン溶液に、下記の材料を溶解した。

高分子量スチレン-アクリレート共重合体 (組成比75/25, Mw=820,000)	350g
ポリエチレン (Mn=3,000)	70g
スチレン-エチレングラフト共重合体	23g

(商品名: G1701X、シェル化学社製)

得られた混合物から、キシレンを約210℃で除去し、平均粒子径0.1~3μmのポリエチレン微粒子約7重量%を含むトナー用樹脂組成物を得た。

キシレン	1,000g
スチレンモノマー	680.5g
2-エチルヘキシルアクリレートモノマー	19.5g
ジ-tert-ブチルパーオキシベンゾエート	58.5g
ポリエチレン (Mn=3,000)	10g

上記の材料を3リットルの反応槽に入れ、155℃に加熱して溶液重合を行った。このようにして、ポリエチレンとスチレン-アクリル共重合体がグラフト重合したポリマーを若干含む低分子量のスチレン-アクリル共重合体のキシレン溶液を得た。この共重合体の分子量(Mw)は5,500であった。得られたキシレン溶液に、別に懸濁重合で合成したMw=850,000のスチレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体(組成比82/18)350gと、上記と同じポリエチレン60gを加え溶解した。その後、約210℃でキシレンを除

高分子量スチレン-2-エチルアクリレート共重合体 (組成比82/18, Mw=850,000)	350g
ポリエチレン (Mn=3,000)	70g
スチレン-エチレングラフト共重合体	20g

(商品名: G1701X、シェル化学社製)

得られた混合物から、キシレンを約210℃で除去し、平均粒子径0.1~3μmのポリエチレン微粒子7重量%を含むトナー用樹脂組成物を得た。

キシレン	1,000g
スチレンモノマー	585g
マレイン酸エステル	32.5g
n-ブチルアクリレートモノマー	32.5g
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	65g
ポリエチレン (Mn=3,000)	10g

【0040】上記の材料を3リットルの反応槽に入れ、152℃に加熱して溶液重合を行った。このようにして、ポリエチレンとスチレン-アクリル-マレイン酸エステル共重合体がグラフト重合したポリマーを若干含む低分子量のスチレン-アクリル-マレイン酸エステル共重合体のキシレン溶液を得た。この共重合体の分子量(Mw)は5,900であった。得られたキシレン溶液に、別に懸濁重合で合成したMw=820,000のスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体(組成比75/25, Mw=820,000)350gと、上記と同じポリエチレン60gを加え溶解した。その後、約21

高分子量スチレン-アクリレート共重合体 (組成比75/25, Mw=820,000)	350g
---	------

【0035】樹脂製造例3

樹脂製造例1からポリエチレンを除いた以外は、同じ方法でトナー用樹脂組成物を得た。

【0036】樹脂製造例4

去した。これにより、平均分散粒子径0.1~2μmのポリエチレン微粒子約7重量%を含むトナー用樹脂組成物を得た。

【0037】樹脂製造例5

共重合体の作製に際してポリエチレンを加えなかった以外は、樹脂製造例4におけると同様にして低分子量のスチレン-アクリル共重合体を合成した。得られた低分子量共重合体の分子量(Mw)は5,400であった。得られた低分子量共重合体のキシレン溶液に、下記の材料を溶解した。

【0038】樹脂製造例6

樹脂製造例4からポリエチレンを除いた以外は、同じ方法でトナー用樹脂組成物を得た。

【0039】樹脂製造例7

5℃でキシレンを除去した。これにより、平均分散粒子径0.1~2μmのポリエチレン微粒子約7重量%を含むトナー用樹脂組成物を得た。

【0041】樹脂製造例8

共重合体の作製に際してポリエチレンを加えなかった以外は、樹脂製造例7におけると同様にして低分子量のスチレン-アクリル-マレイン酸エステル共重合体を合成した。得られた低分子量共重合体の分子量(Mw)は6,000であった。得られた低分子量共重合体のキシレン溶液に、下記の材料を溶解した。

ポリエチレン (Mn=3, 000)

70g

スチレン-エチレングラフト共重合体

25g

(商品名: G1701X、シェル化学社製)

得られた混合物から、キシレンを約215℃で除去し、平均粒子径0.1~3μmのポリエチレン微粒子7重量%を含むトナー用樹脂組成物を得た。

【0042】樹脂製造例9

樹脂製造例7からポリエチレンを除いた以外は、同じ方

法でトナー用樹脂組成物を得た。

【0043】磁性体例

以下の実施例および比較例において、表1に示す磁性体を用いた。

【表1】

磁性体	組 成	σ_r (emu/g)	形 状	BET (cm ² /mg)
A	熱処理マグネタイト	12.0	不定形	6.3
B	Coドーブマグネタイト	14.6	六面体	7.2
C	針状マグネタイト	30.1	針状	20.6
D	マグネタイト	9.1	八面体	6.6

【0044】実施例1

樹脂製造例1の樹脂組成物

磁性体A

負帯電性荷電制御剤

48.2重量%

50重量%

1.8重量%

(商品名: ポントロンE-84、オリエント化学社製)

上記材料をヘンシェルミキサーにより粉体混合し、これを設定温度140℃のエクストルーダーにより熱混練した。冷却後、粗粉碎、微粉碎し、50%体積径D50が8.1μmの粉碎物を得た。さらにこの粉碎物を分級して、D50=8.4μm、個数分布の5μm以下:15%、体積分布の20μm以上:0%の分級品を得た。これに、疎水性コロイダルシリカ0.6重量%をヘンシェルミキサーで外添し、磁性トナー(残留磁化 σ_r :5.2emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径:0.30μm、変化係数:30%、2μm以上の粗大分散粒子の個数%:0)を得た。得られた磁性トナーを、プリンター4197(富士ゼロックス社製)を600dpiに改造した改造機により評価した。

【0045】得られた画像のMICR適性テストは以下のように行った。

(1) シグナル強度

小切手用紙に印字を行い、その磁気を測定機Signal Measure IV(XYTEC Corp.)で測定し、10000枚の測定値の平均値である。この値が、100~200%であれば実際のMICRシステムの読取り機のリーダーソーターで読取りエラーのないことが確認されている。

【0046】(2) 耐摺擦性

小切手用紙に印字したものの約500枚を実際にリーダーソーター(IBM-3890 MICR Reader Sorter)に30回かけ評価する。この場合、次

の3つの評価を行う。(1) および(2) は読取りエラーの原因になると考えられている。(3) は実際のエラー率であり、(1) および(2) 以外の原因によるエラーも含んでいる。

【0047】(1) 画像汚れ(スミア)

摺擦により文字部から剥離したか削られたトナーにより文字周辺やバックグラウンドが汚れる現象。この現象に対するランク見本を作成し評価した。

(2) ヘッド汚れ(ホイルコンタミネーション)

摺擦により文字部から剥離したか削られたトナーがヘッドの保護テープに付着する現象。この現象に対するランク見本を作成し評価した。

(3) 読取りエラー率(リジェクトレイト)

リーダーソーターで読み取らせると読み取れないものはエラーとして自動的に除外される。そのときのエラー率を%で表わす。ここにおいて、読取りエラー率%は(除外された枚数/延べ通過枚数)×100で表わされるものである。それらの結果を表2に示す。

【0048】比較例1

実施例1における樹脂組成物を、樹脂製造例3の樹脂組成物に代えて、44.83重量%用い、ポリエチレン3.37重量%を加えた以外は、実施例1と同様にして磁性トナー(残留磁化 σ_r :5.1emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径:1.5μm、変化係数:55%、2μm以上の粗大分散粒子の個数%:12)を作製した。得られた磁性トナーの粒度は、D50=8.4μm、個数粒度分布の5μm以下:17%、体積粒度分

布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを実施例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

樹脂製造例1の樹脂組成物

磁性体A

磁性体D

負帯電性荷電制御剤

(商品名：スピロンブラックTRH、保土谷化学社製)
上記材料を用い、実施例1と同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ：4.8emu/g）（ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.25 μ m、変化係数：27%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0）を作製した。ここで、疎水性コロイダルシリカは、0.5重量%とした。

樹脂製造例2の樹脂組成物

磁性体C

磁性体D

負帯電性荷電制御剤

(商品名：ポントロンS-34、オリエント化学社製)
上記材料を用い、実施例1と同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ：6.4emu/g）（ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.28 μ m、変化係数：31%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：1）を作製した。ここで、疎水性コロイダルシリカは、0.4重量%とした。得られた磁性トナーの粒度はD50=8.8 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：22%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを実施例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0051】比較例2

実施例3における樹脂組成物を、樹脂製造例3の樹脂組成物に代えて46.31重量%用い、ポリエチレン3.49重量%を加えた以外は、実施例3と同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ：6.5emu/g）（ポリオレフィンの平均分散粒子径：1.1 μ m、変化係数：41%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：4）を作製し

樹脂製造例1の樹脂組成物

磁性体C

磁性体D

正帯電性荷電制御剤

(商品名：ポントロンP-51、オリエント化学社製)
上記材料を用い、実施例1と同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ：6.4emu/g）（ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.28 μ m、変化係数：35%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0）を作製した。ここで、正帯電性の疎水性コロイダルシリカは、0.4重量%とした。得られた磁性トナーの粒度はD50=11.0 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：7%、体積粒度分布

【0049】実施例2

49.5重量%

25重量%

25重量%

0.5重量%

得られた磁性トナーの粒度は、D50=11.5 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：10%、体積粒度分布の20 μ m以上：0.5%であった。この磁性トナーを実施例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0050】実施例3

49.8重量%

10重量%

40重量%

0.2重量%

た。得られた磁性トナーの粒度は、D50=9.2 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：19%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを実施例3と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0052】比較例3

実施例1における磁性体をマグネタイトDに代えた以外は、実施例1と同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ：3.8emu/g）（ポリオレフィンの平均分散粒子径、変化係数および2 μ m以上の粗大粒子の個数%がそれぞれ0.23 μ m、変化係数：35%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0）を作製した。得られた磁性トナーの粒度は、D50=8.7 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：14%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを実施例3と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0053】実施例4

47.9重量%

10重量%

40重量%

2.1重量%

の20 μ m以上：0.2%であった。この磁性トナーをプリンター4197（富士ゼロックス社製）の感光体をアモルファスシリコンに代え、帯電、転写条件、現像条件等を正帯電性トナー用にした改造機により評価した。その結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

	初期画質				5000枚印字		シグナル強度	像接れレベル	リジェクトトレイト	ブラー(Blur)	定着性
	30℃、85%RH		10℃、15%RH		後の画像濃度						
	画 像濃 度	かぶり	画 像濃 度	かぶり	30℃、85%RH	10℃、15%RH					
実施例1	1.41	0	1.45	0	1.37	1.43	148	○	0.07◎	○	○
実施例2	1.39	0	1.47	0.4	1.35	1.44	155	○	0 ◎	○△	○
実施例3	1.42	0	1.44	0	1.40	1.41	157	○	0.14◎	○△	○
実施例4	1.40	0	1.43	0	1.38	1.40	155	○	0 ◎	○△	◎
比較例1	1.35	1.2	1.37	2.6	1.02	1.10	135	○△	1.9 △	○	○△
比較例2	1.42	0	1.43	1.2	1.12	1.20	152	△	15.0 ×	△	○△
比較例3	1.40	0	1.48	0	1.36	1.42	85	○	4.5 △	○	○

【0055】なお、上記表および以下の表中の、像擦れレベル、ブラー、定着性、ゴースト、画質、およびコメントについては下記の評価基準による。

◎：非常に良好
○：良好
○△：実用上良好
△：実用可能の限界
△×：実用上使用不可能

×：悪い

また、リジェクトについては、次の評価基準による。

◎：0～0.5%、非常に良好。
○：0.5～1.5%、良好。
△：1.5～5%、実用可能の限界。
×：5%以上、使用に耐え得ない。

【0056】実施例5

樹脂製造例4の樹脂組成物
磁性体A
負帯電性荷電制御剤

49.4重量%
50重量%
0.6重量%

(商品名：ポントロンS34、オリエント化学社製)
上記材料をヘンシェルミキサーにより粉体混合し、これを設定温度140℃のエクストルーダーにより熱混練した。冷却後、粗粉碎、微粉碎し、50%体積径D50が10.5μmの粉碎物を得た。さらにこの粉碎物を分級して、D50=11.8μm、個数分布の5μm以下：9%、体積分布の20μm以上：0%の分級品を得た。

(残留磁化 σ_r ：5.0emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.25μm、変化係数：30%、2μm以上の粗大分散粒子の個数%：0)

これに、疎水性コロイダルシリカ0.6重量%および粒径0.35μmの酸化チタン0.7重量%を添加し、ヘンシェルミキサーで混合して磁性トナーを得た。得られた磁性トナーを、プリンター4197(富士ゼロックス社製)を15枚/分の速度に改造した改造機により評価した。また、得られた画像のMICR適性テストを実施

樹脂製造例5の樹脂組成物

磁性体C

磁性体D

負帯電性荷電制御剤

39.5重量%
12重量%
48重量%
0.5重量%

(商品名：スピロンブラックTRH、保土谷化学社製)
上記材料を用い、実施例5と同様にして磁性トナー(残

例1におけると同様に行い、像擦れレベル、リジェクトレ、ゴースト及び画質を評価した。それらの結果を表3に示す。

【0057】比較例4

実施例5における樹脂組成物を、樹脂製造例6の樹脂組成物に代えて、45.85重量%用い、ポリエチレン3.45重量%を加えた以外は、実施例5と同様にして磁性トナー(残留磁化 σ_r ：5.1emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径：1.5μm、変化係数：47%、2μm以上の粗大分散粒子の個数%：8)を作製した。得られた磁性トナーの粒度は、D50=11.6μm、個数粒度分布の5μm以下：8%、体積粒度分布の20μm以上：0%であった。この磁性トナーを実施例5と同様にして評価した。その結果を表3に示す。

【0058】実施例6

留磁化 σ_r ：7.7emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.33μm、変化係数：29%、2μ

m以上の粗大分散粒子の個数%：0)を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.75重量%および粒径0.3 μ mの酸化チタン0.9重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=8.1 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：23%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。得られた磁性トナーを、プリンター4197(富士ゼロックス社製)を600dpiとした改造機により評価した。その結果を表3に示す。

樹脂製造例4の樹脂組成物

磁性体A 4

磁性体D 1.5

負帯電性荷電制御剤

(商品名：ポントロンE84、オリエント化学社製)

上記材料を用い、実施例5と同様にして磁性トナー(残留磁化 σ_r ：4.9emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.2 μ m、変化係数：28%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0)を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.5重量%および粒径

樹脂製造例4の樹脂組成物

磁性体B

正帯電性荷電制御剤

(商品名：ポントロンP-51、オリエント化学社製)

上記材料を用い、実施例5と同様にして磁性トナー(残留磁化 σ_r ：6.0emu/g)(ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.23 μ m、変化係数：34%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0)を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.4重量%および粒径0.28 μ mの酸化チタン0.5重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=11.2 μ m、個数粒

【0059】実施例7

酸化チタンを外添しない以外は、実施例6におけると同様にして磁性トナー(残留磁化 σ_r ：7.7emu/g)を作製した。得られた磁性トナーの粒度はD50=8.0 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：24%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを、実施例6と同様に評価した。

【0060】実施例8

47.5重量%

25重量%

25重量%

2.5重量%

0.42 μ mの酸化チタン0.6重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=10.8 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：15%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを実施例5と同様にして評価した。その結果を表3に示す。

【0061】実施例9

48.0重量%

50重量%

2.0重量%

度分布の5 μ m以下：13%、体積粒度分布の20 μ m以上：0.2%であった。この磁性トナーをプリンター4197(富士ゼロックス社製)の感光体をアモルファスシリコンに代え、帯電、転写条件、現像条件等を正帯電性トナー用に改造機により評価した。その結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

	像擦れ レベル	リジェクト レート	ゴースト	画質
実施例5	○	0.0 ◎	◎	○
実施例6	○	0.0 ◎	◎	○
実施例7	○	0.2 ◎	○△	○△
実施例8	○	0.1 ◎	◎	○
実施例9	○	0.0 ◎	◎	○
比較例4	○△	2.0 △	△×	○△

【0063】実施例10

樹脂製造例7の樹脂組成物

磁性体A

負帯電性荷電制御剤

(商品名：スピロンブラックTRH、保土ケ谷化学社製)

上記材料をヘンシェルミキサーにより粉体混合し、これ

49.3重量%

50重量%

0.7重量%

を設定温度140℃のエクストルーダーにより熱混練した。冷却後、粗粉碎、微粉碎し、50%体積径D50が10.1 μ mの粉碎物を得た。さらにこの粉碎物を分級し

て、D50=11.5 μ m、個数分布の5 μ m以下：10%、体積分布の20 μ m以上：0%の分級品を得た。

(残留磁化 σ_r ：5.1emu/g) (ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.28 μ m、変化係数：31%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0)

これに、疎水性コロイダルシリカ0.5重量%および粒径0.8 μ mの爆燃製シリカ粉0.3重量%を添加し、ヘンシェルミキサーで混合して磁性トナーを得た。得られた磁性トナーを、プリンター4197 (富士ゼロックス社製) を改造し600dpiとし、15枚/分の速度に改造した改造機により評価した。また、得られた画像のMICR適性テストを実施例1におけると同様にして行い、シグナル強度、像擦れレベル、リジェクトレ、プラー、定着性およびコメットを評価した。それらの結果

樹脂製造例8の樹脂組成物

磁性体C 針

磁性体D 八面体

負帯電性荷電制御剤

(商品名：ボントロンE84、オリエント化学社製)
上記材料を用い、実施例10と同様にして磁性トナー (残留磁化 σ_r ：7.5emu/g) (ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.3 μ m、変化係数：33%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0) を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.8重量%および粒径0.6 μ mの爆燃製シリカ粉0.5重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=7.5 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：30%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。得られた磁性トナーを、プリンター4197 (富士ゼロックス社製) を800dpiと

樹脂製造例7の樹脂組成物

磁性体A 針

磁性体D 八面体

負帯電性荷電制御剤

(商品名：スピロンブラックTRH、保土谷化学社製)
上記材料を用い、実施例10と同様にして磁性トナー (残留磁化 σ_r ：5.0emu/g) (ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.21 μ m、変化係数：27%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0) を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.6重量%および粒

樹脂製造例7の樹脂組成物

磁性体B

正帯電性荷電制御剤

(商品名：ボントロンP-51、オリエント化学社製)
上記材料を用い、実施例5と同様にして磁性トナー (残留磁化 σ_r ：5.7emu/g) (ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.22 μ m、変化係数：31%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：0) を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.5重量%および粒径1.0 μ mの球形シリカ粉0.2重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=10.5 μ m、個数粒

を表4に示す。

【0064】比較例5

実施例10における樹脂組成物を、樹脂製造例9の樹脂組成物に代えて、45.85重量%用い、ポリエチレン3.45重量%を加えた以外は、実施例5と同様にして磁性トナー (残留磁化 σ_r ：5.0emu/g) (ポリオレフィンの平均分散粒子径：1.7 μ m、変化係数：50%、2 μ m以上の粗大分散粒子の個数%：11) を作製した。得られた磁性トナーの粒度は、D50=11.4 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：11%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを実施例10と同様にして評価した。その結果を表4に示す。

【0065】実施例11

48.0重量%

12重量%

48重量%

2.0重量%

し、15枚/分に増速改造した改造機により評価した。その結果を表4に示す。

【0066】実施例12

酸化チタンを外添しない以外は、実施例11におけると同様にして磁性トナー (残留磁化 σ_r ：7.5emu/g) を作製した。得られた磁性トナーの粒度はD50=7.4 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：31%、体積粒度分布の20 μ m以上：0%であった。この磁性トナーを、実施例11と同様に評価した。その結果を表4に示す。

【0067】実施例13

49.1重量%

30重量%

20重量%

0.9重量%

径0.4 μ mの球形シリカ粉0.5重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=11.8 μ m、個数粒度分布の5 μ m以下：19%、体積粒度分布の20 μ m以上：0.5%であった。この磁性トナーを実施例10と同様にして評価した。その結果を表4に示す。

【0068】実施例14

47.5重量%

50重量%

2.5重量%

度分布の5 μ m以下：15%、体積粒度分布の20 μ m以上：0.2%であった。この磁性トナーをプリンター4197 (富士ゼロックス社製) の感光体をアモルファスシリコンに代え、帯電、転写条件、現像条件等を正帯電性トナー用に改造した改造機により評価した。その結果を表4に示す。

【0069】

【表4】

	初期画質				5000枚印字		シグナル強度	像接れレベル	リジクトレイト	ブラー(Blur)	定着性	コメント
	30℃、85%RH		10℃、15%RH		後の画像濃度							
	画像濃度	かぶり	画像濃度	かぶり	30℃、85%RH	10℃、15%RH						
実施例10	1.40	0	1.45	0	1.38	1.42	147	○	0.0◎	○	○	◎
実施例11	1.40	0	1.42	0.7	1.31	1.40	152	○	0◎	○△	○	◎
実施例12	1.42	0	1.43	0	1.38	1.40	165	○	0.10◎	◎	○△	○△
実施例13	1.43	0	1.44	0	1.42	1.43	167	○	0.09◎	◎	○	◎
実施例14	1.41	0	1.42	0	1.37	1.40	155	○	0◎	○△	○	◎
比較例5	1.30	1.2	1.35	2.6	0.9	1.00	135	○△	1.9△	○	○△	○

【0070】

【発明の効果】本発明の磁性トナーは、上記の構成を有するので、環境安定性に優れ、トナー担持体汚染が少なく、定着性が良好であり、磁気力が高い。したがって、得られるコピー画像は、画像濃度が高く、バックグラウンドの汚れおよびブラーがなく高精細のデジタル高画質のものとなる。また、形成されたトナー像をMICR読取り機によって読取りを行った場合、記号認識を正確に行うことができ、したがって、読取りエラー率が実用上許容できる程度に低くなり、また磁気読取りの際の磁気ヘッドとの繰り返し摺擦においても、トナー像が剥離し難く、画質の低下、画像の汚れ、磁気ヘッドの汚染を起こすことがない。したがって、本発明の磁性トナーは、特にMICRによる磁気読取りのために有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

樹脂製造例5の樹脂組成物

磁性体C

磁性体D

負帯電性荷電制御剤

(商品名：スピロンブラックTRH、保土谷化学社製)

上記材料を用い、実施例5と同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ：6.5emu/g）（ポリオレフィンの平均分散粒子径：0.33 μ m、変化係数：29%、2 μ

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】実施例6

49.5重量%

1.0重量%

4.0重量%

0.5重量%

m以上の粗大分散粒子の個数%：0)を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.75重量%および粒径0.3 μ mの酸化チタン0.9重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度はD50=8.1 μ m、個数粒度分

布の $5\mu\text{m}$ 以下：23%、体積粒度分布の $20\mu\text{m}$ 以上：0%であった。得られた磁性トナーを、プリンター4197（富士ゼロックス社製）を600dpiとした改造機により評価した。その結果を表3に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】実施例7

酸化チタンを外添しない以外は、実施例6におけると同

樹脂製造例8の樹脂組成物

磁性体C

磁性体D

負帯電性荷電制御剤

（商品名：ポントロンE84、オリエント化学社製）

上記材料を用い、実施例10と同様にして磁性トナー

（残留磁化 σ_r ： 6.5emu/g ）（ポリオレフィンの平均分散粒子径： $0.3\mu\text{m}$ 、変化係数：33%、 $2\mu\text{m}$ 以上の粗大分散粒子の個数%：0）を作製した。ただし、疎水性コロイダルシリカ0.8重量%および粒径 $0.6\mu\text{m}$ の爆燃製シリカ粉0.5重量%を外添した。得られた磁性トナーの粒度は $D50=7.5\mu\text{m}$ 、個数粒度分布の $5\mu\text{m}$ 以下：30%、体積粒度分布の $20\mu\text{m}$ 以上：0%であった。得られた磁性トナーを、プリンター4197（富士ゼロックス社製）を800dpiとし、15枚/分に増速改造した改造機により評価した。その結果を表4に示す。

様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ： 6.5emu/g ）を作製した。得られた磁性トナーの粒度は $D50=8.0\mu\text{m}$ 、個数粒度分布の $5\mu\text{m}$ 以下：24%、体積粒度分布の $20\mu\text{m}$ 以上：0%であった。この磁性トナーを、実施例6と同様に評価した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】実施例11

48.0重量%

1.0重量%

4.0重量%

2.0重量%

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】実施例12

酸化チタンを外添しない以外は、実施例11におけると同様にして磁性トナー（残留磁化 σ_r ： 6.5emu/g ）を作製した。得られた磁性トナーの粒度は $D50=7.4\mu\text{m}$ 、個数粒度分布の $5\mu\text{m}$ 以下：31%、体積粒度分布の $20\mu\text{m}$ 以上：0%であった。この磁性トナーを、実施例11と同様に評価した。その結果を表4に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

G03G 9/08

技術表示箇所

374

381